

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re application of :  
Michael STANEK et al. :  
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**  
Filed January 15, 2004 : Attorney Docket No. 2003\_1861A

PROCESS FOR THE CONTINUOUS DRYING  
OF POLYMERS CONTAINING N OR AMINO,  
AMMONIUM OR SPIROBICYCLIC AMMONIUM  
GROUPS

**CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450


Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Austrian Patent Application No. A 42/2003, filed January 15, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Austrian Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Michael STANEK et al.

By   
Matthew M. Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/da  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
January 15, 2004





# ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 16,00

Gebührenfrei

gem. § 14, TP 1. Abs. 3

Geb. Ges. 1957 idgF.

Aktenzeichen **A 42/2003**

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma DSM Fine Chemicals Austria Nfg GmbH & CoKG  
in A-4021 Linz, St. Peter-Straße 25  
(Linz),**

am **15. Jänner 2003** eine Patentanmeldung betreffend

**"Verfahren zur kontinuierlichen Trocknung von N-bzw. Amino-,  
Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppen haltigen  
Polymeren",**

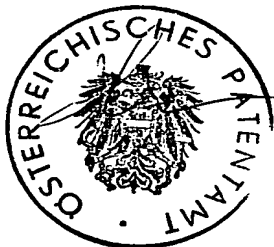
überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung mit der  
ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten  
Beschreibung übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 26. November 2003

Der Präsident:

i. A.



**HRNCIR**  
Fachoberinspektor

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A 42/2003

001188

(51) Int. Cl.:

Urtext

# AT PATENTSCHRIFT

(11) Nr.

(73) Patentinhaber: DSM Fine Chemicals Austria Nfg GmbH & Co KG.

(54) Gegenstand: Verfahren zur kontinuierlichen Trocknung von N-bzw. Amino-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppen haltigen Polymeren

(61) Zusatz zu Patent Nr.:

(67) Umwandlung aus GM

(62) Ausscheidung aus:

(22) (21) Angemeldet am:

(33) (32) (31) Unionspriorität:

(42) Beginn der Patentdauer:

Längste mögliche Dauer:

(45) Ausgegeben am:

(72) Erfinder:

(60) Abhängigkeit:

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden

Die Herstellung dieser Polymere erfolgt analog dem Stand der Technik, etwa durch Polymerisation der entsprechenden Monomere, wobei die Vernetzung entweder durch Zugabe des Vernetzers zum Reaktionsgemisch während der Polymerisation oder im Anschluss an die Polymerisationsreaktion erfolgt. Nach der entsprechenden Gelierzeit werden die erhaltenen Gele gegebenenfalls geschnitten bzw. zerkleinert und gewaschen. Anschließend erfolgt gegebenenfalls eine polymeranaloge Umsetzung, wie etwa eine Alkylierung der in Gelform erhaltenen Polymere, die sodann wiederum in mehreren Schritten gewaschen und abschließend getrocknet werden.

Gemäß dem Stand der Technik erfolgt die Trocknung der feuchten Gele, die bis zu etwa 90% an Wasser gebunden haben, beispielsweise durch Kontakttrocknung. Bei dieser Variante wird die für die Wasserverdampfung notwendige Energie durch den direkten Kontakt von Produkt mit der Heizfläche übertragen. Für die Trocknungsgeschwindigkeit ist dabei die Temperaturdifferenz zwischen Heizflächentemperatur und Produkttemperatur maßgebend.

Während der Trocknung nimmt das Volumen des Polymergeles stark ab. Dies wirkt sich negativ auf den Wärmeübergang Produkt/Heizfläche aus, da je nach Bauart des Trockners nicht mehr die ganze Heizfläche für den Energieübertrag zur Verfügung steht. Um die vorhandene Heizfläche weitgehend zu nutzen, kann während der Trocknung feuchtes Gel zugegeben werden und somit das Volumen des Trockengutes konstant gehalten werden. Dies bedingt jedoch eine längere Verweilzeit im Trockner. Längere Verweilzeiten wirken sich wiederum negativ auf die Produktqualität aus. Der Tagesdurchsatz bei Kontaktrocknern ist zudem relativ gering.

Ein weiterer Nachteil von Kontaktrocknern ist, dass es zu Produktverkrustungen an der Heizfläche kommt, wodurch ebenfalls die Produktqualität durch höhere Temperaturbelastung beeinträchtigt wird. Weiters verschlechtert sich mit zunehmender Verkrustung der Wärmeübergang, wodurch die Trocknungsleistung sinkt.

Eine weitere aus dem Stand der Technik bekannte Trocknungsvariante für Polymergele stellt die Trocknung im Umluftofen dar. Auch bei dieser Variante ist der Wärmeübergang unzureichend. Zudem sind Umluftöfen (Trockenschränke) nur für den Labormaßstab und nicht für die Anwendung im industriellen Maßstab geeignet.

Nachteilig auf die Produktqualität wirkt sich bei bisher verwendeten Trocknungsverfahren auch die Anwesenheit von Sauerstoff aus, da es leicht zu Verfärbungen des Gels und zum Anstieg von Verunreinigungen, wie etwa Decylamin oder Didecylamin kommt.

Aufgabe der Erfindung war es demnach ein geeignetes Trocknungsverfahren für N- bzw. Amino-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppen-haltige Polymere zu finden, das auf einfache Weise eine hohe Produktqualität bei gleichzeitig erhöhtem Tagesdurchsatz gewährleistet.

Unerwarteterweise konnte diese Aufgabe durch die kontinuierliche Trocknung in der Wirbelschicht gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Trocknung von N- bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppenhaltigen Polymeren, enthaltend kationische N-haltige Gruppen, sowie geeignete Gegenionen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die durch Polymerisation, Vernetzung und gegebenenfalls Alkylierung erhaltenen, ausgetrockneten und gewaschenen Polymere kontinuierlich mit einem gasförmigen Medium unter Normaldruck oder Überdruck in einer Wirbelschicht getrocknet werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden N- bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppenhaltige Polymere getrocknet.

Bei diesen Polymeren handelt es sich um Polymere, die beispielsweise in WO 01/25291, WO 00/32656, WO 00/38664, WO 99/33452, WO 99/22721, WO 98/43653, WO 02/48209, WO 02/22695, US 5 624 963 und US 5 496 545 oder in Polymer Preprints 2000, 41(1), 735 beschrieben sind.

Für das erfindungsgemäße Trocknungsverfahren eignen sich insbesondere kationische Polymere. Zu den kationischen Polymeren gehören u.a. solche Polymere, die ein Amin-N-Atom enthalten wie etwa primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen oder Salze davon, quaternäre Ammoniumgruppen und/oder spirobicyclische Ammoniumgruppen enthalten. Zusätzliche kationische Gruppen beinhalten Amidino, Guanidino, Imino u.s.w.

Das kationische Polymer zeichnet sich dadurch aus, dass es beim physiologischen pH-Wert eine positive Ladung aufweist.



Beispiele für geeignete kationische Polymere beinhalten Polyvinylamine, Polyallylamine, Polydiallylamine, Polyvinylimidazole, Polydiallylalkylamine, Polyethylenimine, u.s.w., sowie Polymere enthaltend die aus beispielsweise WO 00/32656, Seite 7f., WO 98/43653, Seite 4f.; US 5,496,545, Spalte 2 bis 4; US 5,624,963; WO 98/29107 u.s.w. bekannten, sich wiederholenden Einheiten.

Das kationische Polymer kann gegebenenfalls noch mit einem hydrophoben Polymer bzw. einer hydrophoben Komponente, wie etwa in WO 98/43653, WO 99/33452 oder WO 99/22721 u.s.w. beschrieben, kombiniert werden.

Die eingesetzten Polymere sind zudem vernetzt. Die Vernetzung kann dabei bereits während der Polymerisation oder aber auch erst im Anschluss an die Polymerisation durchgeführt werden. Geeignete Vernetzungsmittel beinhalten die aus dem bereits zitierten Literaturstellen bekannten Vernetzungsmittel. Beispiele dafür sind Epichlorhydrin, Succinylchlorid, Ethylendiamin, Toluoldiisocyanat, Diacrylate, Dimethacrylate, Methylenbisacrylamide, Dichlorethan, Dichlorpropan, u.s.w.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polymere weisen weiters negativ geladene Gegenionen auf. Diese Gegenionen können organische oder anorganische Ionen oder Kombinationen davon sein. Geeignete Gegenionen beinhalten ebenfalls die aus dem bereits zitierten Stand der Technik bekannten Gegenionen. Beispiele für geeignete anorganische Ionen sind Halogenide, insbesondere Chlorid, Phosphate, Phosphite, Carbonate, Bicarbonate, Sulfate, Bisulfate, Hydroxide, Nitrate, Persulfate, Sulfite und Sulfide. Beispiele für geeignete organische Ionen sind Acetate, Ascorbate, Benzoate, Lactat, Fumarat, Maleat, Pyruvat, Citrate, Dihydrogencitrate, Hydrogencitrate, Propionat, Butyrat, Oxalate, Succinate, Tartrate, Cholate u.s.w..

Im Anschluss an die Polymerisation, Vernetzung und Gelierzeit werden die entsprechenden Polymergele gegebenenfalls geschnitten bzw. zerkleinert, gegebenenfalls alkylisiert und abschließend gewaschen.

Die Herstellung der Polymere erfolgt gemäß dem Stand der Technik, etwa wie in WO 99/33452, WO 99/22721, WO 98/43653, WO 02/48209, WO 02/22695, US 5 624 963 und US 5 496 545 oder in Polymer Preprints 2000, 41(1), 753 beschrieben.

Die gemäß dem Stand der Technik in Gelform erhaltenen, feuchten Polymere werden sodann erfindungsgemäß getrocknet.

Bei der erfindungsgemäßen Trocknung wird ein gasförmiges Medium, wie etwa gasförmiger Stickstoff, Luft oder ein Gemisch derselben, auf 40°C –250°C, bevorzugt von 100° bis 160°C erwärmt und von unten über einen Siebboden, bevorzugt einen Konidurboden (Lochboden) mit gerichteter Strömung in Richtung Trocknerausgang in den Wirbelschichttrockner eingeblasen. Die Bewegung des Produktes in der Wirbelschicht in Richtung Trocknerausgang kann jedoch auch mechanisch, beispielsweise über einen Rüttelboden, erfolgen.

In Abhängigkeit von der Teilchengröße und dem spezifischen Gewicht des zu trocknenden Polymergels kommt es bei einer bestimmten Gasgeschwindigkeit zur Auflockerung des Feuchtproduktes, Ausbildung einer Wirbelschicht und bei weiterer Steigerung der Gasgeschwindigkeit zum Produktaustrag. Zwischen diesen beiden Punkten, d.h. zwischen Lockerung und Austragung, wird die Wirbelschicht betrieben, wobei die Gasgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser anzupassen ist. Je schwerer und größer das Teilchen bzw. der Partikeldurchmesser, desto höher sollte die Gasgeschwindigkeit sein.

Für Polymergele mit einem Partikeldurchmesser der feuchten Gelteilchen (Feuchtigkeit 85%) von beispielsweise 0,1mm bis 6mm liegt die zur Auflockerung bevorzugte Gasgeschwindigkeit (Temperatur des Gases 80°C) erfindungsgemäß zwischen 0,02m/sec und 3,5m/sec und die Austragsgeschwindigkeit erfindungsgemäß zwischen 0,29m/sec und 13,5m/sec.

Bevorzugt wird bei der erfindungsgemäßen Trocknung eine Gasgeschwindigkeit von 1-3m/sec, besonders bevorzugt von 1,5-2,5m/sec eingestellt.

In der Wirbelschicht bildet sich sodann ein weitgehend konstantes Wirbelbett aus, die Höhe des Wirbelbettes kann dabei durch die eingebrachte Produktmenge variiert werden, wodurch die Verweilzeit im Wirbelschichttrockner beeinflusst wird. Je mehr zu trocknendes Gel eingebracht wird, umso höher ist das Wirbelbett und umso länger ist die Verweilzeit des Gels im Trockner.

Die Wirbelschicht kann aber auch mit verschiedenen Temperaturzonen mit unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten betrieben werden. So können beispielsweise am Trocknereingang höhere Temperaturen und höhere Gasgeschwindigkeiten und im Bereich des Trocknerausganges niedrigere Temperaturen und niedrigere Gasgeschwindigkeiten eingestellt werden.

Die Produktzufuhr, d.h. die Zufuhr des zu trocknenden Polymergels, das bis zu etwa 90% Wasser gebunden haben kann, und die Produktentnahme, d.h. die Entnahme des getrockneten Polymergels erfolgt erfindungsgemäß kontinuierlich, wobei bei der Produktentnahme die Gewichtsreduktion berücksichtigt werden muss, damit sich im Trockner eine gleichbleibende Wirbelschichtmenge befindet. So kann beispielsweise bei einem Gel mit 85% Feuchtigkeit etwa ein Siebtel der eingebrachten Menge entnommen werden.

Die Einbringung kann dabei beispielsweise über eine Doppelpendelklappe, einem Nibbler oder einem statischen Sieb mit Rotor erfolgen.

Es ist beim Start der Wirbelschicht auch möglich, bereits getrocknetes Material als Grundsicht in den Trockner vorzulegen.

Die erfindungsgemäße Wirbelschichttrocknung erfolgt bei Normaldruck oder bei leichtem Überdruck.

Infolge des guten Wärmeüberganges wird Wasser von den feuchten Gelteilchen verdampft, wodurch sich das Gas abkühlt und sich ein Temperaturgefälle von 20-40°C von der Produkteintragung (feuchtes Gel) bis zum Produktaustrag (trockenes Gel) bildet.

Am Trocknerausgang erwärmt sich das Polymergel auf 60 bis 120°C, bevorzugt auf 80 bis 100°C.

Das getrocknete Polymergel weist sodann einen sehr konstanten Wassergehalt von etwa 2 bis 5% auf.

Das feuchte Abgas, mit dem aus der Wirbelschicht gegebenenfalls ausgetragenen Feinanteil, wird zur Abtrennung des Feinanteils über einen im Trockner eingebauten Filtern geführt. Die Abtrennung kann jedoch auch über einen Cyclon mit nachgeschaltetem Feinfilter erfolgen. Der Feinanteil kann gegebenenfalls wieder in den Trockner rückgeführt werden.

Das feuchte Abgas, das eine Temperatur von etwa 70 bis 100°C aufweist, wird sodann über einen Kondensator geleitet und auf 5 bis 35°C, bevorzugt auf 10 bis 30°C gekühlt. Anschließend wird das Gas mit 100% Sättigung wieder auf 40°C – 250°C, bevorzugt auf 100° bis 160°C erwärmt und erneut in den Wirbelschichttrockner eingeleitet.

Die Verweilzeit der Polymere im Trockner ist abhängig vom Produktgewicht in der Wirbelschicht und liegt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zwischen 5 und 12 Stunden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können N- bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppenhaltige Polymere mit einer im Vergleich zum Stand der Technik wesentlich geringeren Verweilzeit und Temperaturbelastung, bei deutlich erhöhtem Tagesdurchsatz getrocknet werden, wobei gleichzeitig eine hohe Produktqualität, d.h. keine Nebenproduktbildung und keine Verfärbung, gewährleistet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Trocknung von Polymeren, die vernetzt sind und kationische N-haltige bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammonium-Gruppen, sowie geeignete Gegenionen enthalten. Bevorzugt wird das Verfahren jedoch zur Trocknung von vernetzten und alkylierten Polyallylaminen und Polydiallylaminen mit N-haltigen bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammonium-Gruppen eingesetzt.

### Beispiel 1:

Es wurde die Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit bei der Auflockerung des feuchten Gels und die Austragggeschwindigkeit von der Teilchengröße der feuchten Gelpartikeln ermittelt.

Dazu wurde 80°C warmes N<sub>2</sub>-Gas über einen Conidurboden in einen Wirbelschichttrockner, in welchem eine Wärmeübergangszahl von etwa 200-350W/°Km<sup>2</sup> erreicht wird, eingebracht. Als zu trocknendes Gel wurde Colesevelam Hydrochlorid, hergestellt analog Polymer Preprint 2000, 41(1), 753, verwendet. ( $\rho = 1050 \text{ kg/m}^3$ )

Die Volumskontraktion von Colesevelam-HCl feucht auf Colesevelam-HCl trocken wurde mit einer Feuchtigkeit von 85% berechnet.

d feucht mm (Durchmesser)	V Lockerung m/sec	V Austrag m/sec	d trocken mm (Durchmesser)	V Lockerung m/sec	V Austrag m/sec
0,119	0,042	0,291	0,063	0,012	0,096
0,236	0,156	0,824	0,125	0,046	0,316
0,471	0,480	1,926	0,250	0,17	0,89
0,94	1,016	3,77	0,5	0,52	2,05
1,88	1,68	6,53	1	1,07	3,98
3,77	2,52	10,46	2	1,74	6,83
5,64	3,12	13,41	3	2,22	9,02

### Beispiel 2:

300 kg/h feuchtes Colesevelam Hydrochlorid, hergestellt analog Polymer Preprint 2000, 41(1), 753 mit einer max. Korngröße von 4mm und 85% Wassergehalt wurde kontinuierlich in einen Wirbelschichttrockner eingebracht. N<sub>2</sub>-Gas wurde auf 130°C erwärmt und bei Normaldruck mit einer Geschwindigkeit von 1,5-2,5 m/sec von unten in den Trockner eingeblasen. In der Wirbelschicht bildete sich ein weitgehend konstantes Wirbelbett mit einer gleichbleibenden Wirbelschichtmenge von 300 bis 400

kg/m<sup>2</sup> Konidurbodenfläche (Konidurbodenfläche 2,5m<sup>2</sup>) aus. Das Temperaturgefälle vom Produkteintrag bis zum Produktaustrag betrug 30°C.

Es wurden 45 kg/h Colesevelam·HCl trocken entnommen

Die Temperatur des trockenen Colesevelam·HCl's betrug 85-90°C und der Wassergehalt 2-5%.

Die Verweilzeit betrug 6,6h bis 8,8h

Das feuchte Abgas mit einer Temperatur von 80-85°C und einem Wassergehalt von 40-60 g/m<sup>3</sup> wurde über einen Kondensator geleitet und auf 25°C abgekühlt. Der Wassergehalt nach dem Kondensator betrug 17-30g/m<sup>3</sup>. Das Gas wurde sodann mit 100% Sättigung wieder erwärmt und erneut in den Trockner eingeblasen.

Tagesdurchsatz: 1080kg

Vergleichsbeispiel: Trocknung von Colesevelam·HCl feucht in zwei 4 m<sup>3</sup> Konustrockner.

Im einem ersten Konustrockner wurde die Trocknung von ca. 10.000 kg Colesevelam feucht (Volumen von ca. 15 m<sup>3</sup>) soweit durchgeführt, bis das Volumen max. 4m<sup>3</sup> betrug.

Die Heiztemperatur wurde auf 120-130°C eingestellt und die Trocknung unter Vakuum von 30-50 mbar durchgeführt. Dabei stieg die Produkttemperatur auf ca. 45°C.

Die Trocknungsdauer betrug 85 Stunden.

Zuerst wurden etwa 2000 kg Feuchtprodukt in den Trockner eingebracht. Dann erfolgte innerhalb von 70-80 Stunden die weitere Zugabe von den restlichen 8000 kg Feuchtprodukt.

Nach Abnahme des Volumens auf < 4m<sup>3</sup>, wurde die Trocknung im ersten Trockner beendet und das Produkt in den zweiten Trockner übergeführt.

Dort erfolgte die Trocknung ohne Feuchtproduktzugabe bis zu einem Wassergehalt von ca. 4%.

Die Heizmanteltemperatur betrug am Beginn 120-130°C und wurde gegen Ende der Trocknung auf ca. 70°C abgesenkt, um eine Überhitzung von Colesevelam·HCl zu vermeiden. Das Vakuum während der Trocknung betrug 50-100 mbar und war abhängig von der Filterreinigung während der Trocknung.

Trocknungsdauer 80 –90 Stunden. Somit ergab sich eine Trocknungsleistung von ca. 400 kg Colesevelam·HCl trocken/Tag



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Trocknung von N- bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppenhaltigen Polymeren, enthaltend kationische N-haltige Gruppen, sowie geeignete Gegenionen, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Polymerisation, Vernetzung und gegebenenfalls Alkylierung erhaltenen, ausgeliierten und gewaschenen Polymere kontinuierlich mit einem gasförmigen Medium unter Normaldruck oder Überdruck in einer Wirbelschicht getrocknet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das gasförmige Medium auf 40 bis 250°C erwärmt und über einen Siebboden mit gerichteter Strömung in Richtung Trocknerausgang in einen Wirbelschichttrockner eingeblasen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das gasförmige Medium mit einer Geschwindigkeit von 0,02m/sec bis 3,5m/sec in den Wirbelschichttrockner eingeblasen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymergel, das bis zu etwa 90% Wasser gebunden haben kann, kontinuierlich in den Wirbelschichttrockner eingebracht wird, worauf es durch das eingeblasene gasförmige Medium zur Auflockerung des Feuchtproduktes und anschließend zur Ausbildung eines konstanten Wirbelbettes kommt und abschließend nach einer Verweilzeit von 5 bis 12h soviel an getrocknetem Polymergel, das einen Wassergehalt von 2 bis 5% aufweist, kontinuierlich aus dem Wirbelschichttrockner entnommen wird, sodass eine gleichbleibende Wirbelschichtmenge im Trockner verbleibt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich das Polymergel bis zum Trocknerausgang auf 60 bis 120°C erwärmt.



## Zusammenfassung

Verfahren zur Trocknung von N- bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppenhaltigen Polymeren, enthaltend kationische N-haltige Gruppen, sowie geeignete Gegenionen, bei welchem die durch Polymerisation, Vernetzung und gegebenenfalls Alkylierung erhaltenen, ausgelierten und gewaschenen Polymere kontinuierlich mit einem gasförmigen Medium unter Normaldruck oder Überdruck in einer Wirbelschicht getrocknet werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)